

О ПРИЧИНЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАТО ДИФФУЗИОННОГО ПРОФИЛЯ ФОСФОРА В КРЕМНИИ

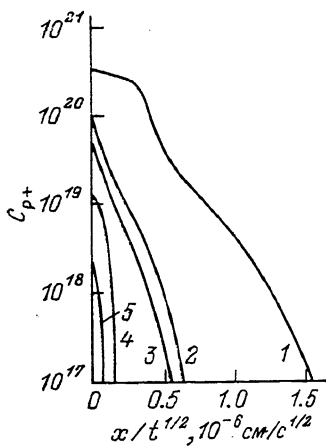
Константинов А. О.

Предлагается новая модель диффузии фосфора в кремнии. Согласно этой модели, существует лишь единственный поток диффузионно-подвижного фосфора в кремнии — поток межузельного фосфора. Мы показываем, что задача о диффузии примеси, генерирующей неравновесные точечные дефекты, имеет простое аналитическое решение. Особенности решения целиком определяются значениями двух параметров: коэффициента изоконцентрационной диффузии примеси и коэффициента самодиффузии. Формирование приповерхностного плато происходит вследствие неидеальности сильно легированного полупроводника, связанной с кулоновским взаимодействием. Кулоновское взаимодействие снижает энергию образования двухзарядных вакансий и резко увеличивает коэффициент вакансионной самодиффузии. Поток термодинамически равновесных вакансий с поверхности обеспечивает появление необходимых для диффузии вакантных узлов решетки. Мы сопоставляем полученные результаты с экспериментом, а также с результатами предшествующей модели — модели двойного потока, которая предполагала, что источником вакантных узлов являются подвижные примесно-вакансионные комплексы — *E*-центры. Оказывается, что явления, представлявшиеся аномальными в модели двойного потока, находят естественное объяснение в предлагаемой модели.

Диффузия фосфора в кремнии представляет значительный интерес как с физической, так и с практической точек зрения. Диффузия фосфора — один из основных процессов кремниевой технологии. Несмотря на то что этот вопрос интенсивно исследуется с 60-х годов, ряд особенностей процесса диффузии остается не объясненным до настоящего времени. Физический интерес к диффузии фосфора в кремнии обусловлен тем, что фосфор нарушает равновесие в системе собственных точечных дефектов, и взаимодействие с неравновесными дефектами проявляется в особенностях профилей распределения примеси. Таким образом, диффузия оказывается весьма полезным инструментом исследования основных свойств самого материала.

Известно, что при высокой, более 10^{20} см⁻³, поверхностной концентрации фосфора профиль распределения состоит из трех характерных участков (рис. 1, кривая 1): участка быстрой диффузии у поверхности («плато»), участка замедленной диффузии при концентрациях $2 \cdot 10^{19}$ — 10^{20} см⁻³ («перегиб») и участка ускоренной диффузии при малых концентрациях — «хвоста» диффузионного профиля [1-4]; профили рис. 1, полученные в [2], воспроизводятся по работе [5]. В настоящее время существует отчетливое понимание того, что при низких концентрациях фосфор диффундирует в основном по межузлиям [6, 7]. Ускоренная диффузия фосфора в области хвоста связывается с пересыщением объема кристалла неравновесными межузельными атомами кремния. Они инжектируются в объем кристалла потому, что, занимая узел решетки, межузельный атом фосфора выбивает атом кремния из узла в межузлие. Существенной особенностью межузельного механизма переноса примеси является то, что для примеси с высокой диффузионной подвижностью и высокой растворимостью коэффициент диффузии определяется не столько диффузионной подвижностью самой примеси, сколько темпом появления вакантных узлов решетки в объеме кристалла, т. е. скоростью стока межузельных атомов на поверхность или прихода с поверхности вакансий. В приповерхностной области, где кон-

Рис. 1. Семейство экспериментальных профилей диффузионного распределения фосфора в кремнии при 900 °С и варьируемой поверхностной концентрации (1—5).



центрации точечных дефектов близки к равновесным величинам, это накладывает естественное ограничение на скорость диффузии примеси:

$$D_{im}C_{im} < D_sC_s, \quad (1)$$

где D_{im} , D_s^* — коэффициенты диффузии примеси и самодиффузии, C_{im} , C_s — концентрации примеси и свободных узлов решетки. В соответствии с (1) при росте концентрации примеси коэффициент диффузии в приповерхностной области

будет падать, так как для примеси не хватает свободных узлов решетки. Такая тенденция действительно наблюдается для случая диффузии фосфора в кремнии при поверхностных концентрациях ниже 10^{20} см⁻³ (рис. 1, кривые 2—4). Однако в области плато, т. е. при концентрациях, превосходящих 10^{20} см⁻³, фосфор диффундирует с высокой скоростью и при высокой концентрации. Возникает естественный вопрос, откуда же берутся необходимые для примеси вакантные узлы решетки. Для ответа на этот вопрос в 70-е годы была предложена модель двойного потока (ДП) [8—14]. Согласно модели ДП, источником вакантных узлов является сам фосфор, а именно вторая компонента его потока в кристалл. Определенная часть атомов фосфора диффундирует в кристалл в составе относительно прочных примесно-вакансионных ассоциатов — E-центров. Диффундируя в составе E-центра, атом фосфора транспортирует в кристалл избыточную вакансию. После распада E-центра эту вакансию занимает другой атом фосфора, диффундирующий по межузлиям. Расчеты диффузионных профилей по модели ДП позволяют разумно описать профили распределения фосфора при поверхностных концентрациях, превосходящих 10^{20} см⁻³. Основной недостаток модели ДП состоит в том, что эта модель оказывается неспособной хотя бы качественно правильно предсказать, что будет при изменении условий диффузии: при диффузии фосфора в сильно легированном n-кремнии (например, предварительно легированном мышьяком) или же в условиях окисления. Это дает серьезные основания к тому, чтобы рассмотреть иные возможности формирования плато.

В настоящей работе мы выдвигаем модель, согласно которой существует лишь единственный поток (ЕП) диффузионно-подвижного фосфора в кремнии — поток межузельного фосфора. Согласно модели ЕП, формирование плато происходит потому, что в сильно легированном кремнии резко увеличивается термодинамически равновесная концентрация двухзарядных акцепторных вакансий. Поток вакансий с поверхности кристалла и обеспечивает необходимые для быстрой диффузии фосфора вакантные узлы решетки. Физическая причина резкого роста концентрации вакансий состоит в неидеальности ионизированной плазмы при высоких концентрациях, связанной с электростатическим экранированием [15]. Энергия экранирования Дебая—Хюккеля является потенциалом, втягивающим заряженный атом или точечный дефект в сильно легированную область. В сильно легированной области энергия образования дефекта снижается на величину энергий экранирования. Поэтому при концентрации свободных носителей, превосходящих 10^{20} см⁻³, происходит очень резкое возрастание равновесной концентрации вакансий.

Достоинством модели ЕП является возможность объяснить ряд эффектов,

которые в рамках модели ДП представляются аномальными. Эти эффекты имеют общую особенность, состоящую в том, что в сильно легированном кремнии прекращается процесс инжекции неравновесных точечных дефектов независимо от того, какова физическая природа их источника: диффузия, окисление или имплантационные нарушения. Так, при диффузии фосфора в материале, сильно легированном мышьяком, модель ДП предсказывает усиление инжекции неравновесных кремниевых межузлий, поскольку с ростом концентрации электронов диффузия фосфора ускоряется [16]. В эксперименте, однако, согласно [16], наблюдается обратный эффект. В рамках нашей модели это естественное следствие того, что неравновесные кремниевые межузлия рекомбинируют с равновесными вакансиями, концентрация которых в n^{++} -материале резко увеличена.

1. Модель единственного потока, основные уравнения

Мы будем предполагать, что единственным подвижным состоянием фосфора в решетке кремния является межузельный фосфор или же ассоциат узельного атома фосфора с межузельным атомом кремния. При вхождении межузельного атома фосфора в узел решетки образуется избыточный атом кремния. Уравнения непрерывности для атомов примеси и узлов решетки имеют вид

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} + \frac{\partial q_{PI}}{\partial x} = 0, \quad (2)$$

$$-\frac{\partial C_P}{\partial t} + \frac{\partial q_D}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

Здесь C_P — концентрация фосфора, q_{PI} — поток межузельного фосфора, а q_D — поток дефектов, определяемый как разность между потоками межузельного кремния q_I и вакансий q_V :

$$q_D = q_I - q_V. \quad (4)$$

В соотношениях (2) и (3) мы пренебрегли концентрацией дефектов и примесно-дефектных ассоциатов в сравнении с концентрацией фосфора. Это оправдано потому, что процесс инжекции неравновесных точечных дефектов происходит лишь в сильно легированной области. Суммируя (2) и (3) и интегрируя по x , мы получаем условие баланса потоков примеси и дефектов:

$$q_{PI} + q_D = 0. \quad (5)$$

Константа интегрирования положена равной нулю из условия равенства нулю потоков на бесконечности. Запишем уравнения квазихимических реакций и определим величины потоков компонент:

$$P^+ + I_{Si}^0 + e^- = P_I^0; \quad C_{PI} = \gamma_P \gamma_k \frac{C_P C_I}{k(T)} \left(\frac{n}{n_i} \right), \quad (6)$$

где P^+ означает ионизированный узельный атом фосфора, I_{Si}^0 — нейтральный межузельный атом кремния, P_I^0 — нейтральный межузельный атом фосфора, e^- — свободный электрон зоны проводимости, C_P , C_I , C_{PI} , n — соответствующие концентрации, n_i — собственная концентрация свободных носителей, $k(T)$ — константа равновесия, γ_P , γ_k — коэффициенты активности. Коэффициент γ_P определяется величиной отклонения химического потенциала P^+ , μ_{P^+} , от значений, соответствующих случаю идеального раствора и невырож-

денным электронам μ_{P+}^{id} , а γ_k — изменением энергии связи примесно-дефектного комплекса ΔE_B :

$$k_B T \ln \gamma_P = \mu_{P+} - \mu_{P+}^{id}, \quad (7)$$

$$k_B T \ln \gamma_k = -\Delta E_B. \quad (8)$$

Мы вычислим эти величины в следующем разделе. В настоящей работе мы пренебрегаем нейтральной компонентой и преципитацией фосфора, поэтому не будем делать различия между полной концентрацией фосфора и концентрацией его ионизированной компоненты. Вакансии и межузельные атомы кремния взаимодействуют в соответствии с уравнением реакций



где V^0 означает нейтральную вакансию, C — соответствующую концентрацию, C_I^e , C_{V0}^e — термодинамически равновесные концентрации точечных дефектов, т. е. концентрации, устанавливающиеся в отсутствие процессов инжекции, связанных с диффузией, окислением или нитрированием. Соотношение (9) выполняется тогда, когда характерная длина рекомбинации точечных дефектов значительно меньше, чем глубина проникновения фосфора. Если это соотношение не выполняется, то форма диффузионных профилей будет зависеть от того, как соотносятся глубина проникновения фосфора и длина рекомбинации точечных дефектов. Имеются экспериментальные свидетельства того, что в практически используемых режимах диффузии форма диффузионного профиля не зависит от продолжительности диффузии [2, 5]. Это дает нам возможность пользоваться приближением локального равновесия (6) и (9).

Поток межузельной примеси, очевидно, имеет вид

$$-q_{PI} = D_{PI} C_{PI} \frac{1}{k_B T} \frac{\partial \mu_{PI}}{\partial x}, \quad (10)$$

где μ_{PI} — химический потенциал межузельного фосфора, D_{PI} — коэффициент диффузии. При низкой поверхностной концентрации примеси ($C_P^* \ll n$, $C_I = C_I^e$) коэффициент диффузии будет равен:

$$D_P (C_P^* \rightarrow 0) = D_P^* = D_{PI} C_I^e \frac{\gamma_P^i \gamma_k^i}{k(T)}. \quad (11)$$

Из того же соотношения (6) при высокой концентрации примеси в условиях диффузии только под действием градиента концентрации (изоцентрационная диффузия) коэффициент диффузии D_P^{ig0} будет равен:

$$D_P^{ig0} = D_P^* (n/n_i) \frac{\gamma_P^i \gamma_k}{\gamma_P^i \gamma_k^i}, \quad (12)$$

где γ_P^i , γ_k^i — коэффициенты активности в собственном кремнии. Детальный анализ термодинамики диффузии в неидеальном растворе проводился, в частности, в работах [5, 17]. Если диффузия происходит в присутствии встроенного поля, но при постоянной концентрации нейтральных точечных дефектов ($C_I/C_I^e = \text{const}$), то

$$D_P = D_P^{ig0} f_E I, \quad (13)$$

где f_E — фактор тянущего поля:

$$f_E = d \left(\frac{\mu_{P+}}{k_B T} \right) / d \ln c = 1 + \frac{d \ln (n/n_i)}{d \ln c} + \frac{d \ln \gamma_P}{d \ln c}, \quad (14)$$

$$c = C_P/n_i, \quad (15)$$

$$I = C_I/C_I^0. \quad (16)$$

Производная от γ_k в (13), (14) отсутствует, так как снижение энергии образования подвижного комплекса не является движущей силой для транспорта фосфора. Выразим характерные величины потоков в единицах $D_P^{\ddagger}n_i$. Для этого введем обозначения

$$R = cD_P^{\ddagger 0}/D_P^{\ddagger} = c(n/n_i) \frac{\gamma_P \gamma_k}{\gamma_P^{\ddagger} \gamma_k^{\ddagger}}, \quad (17)$$

$$S = S_I + S_V, \quad (18)$$

$$S_I = D_{SI}C_S/D_P^{\ddagger}n_i = D_I C_I^0/D_P^{\ddagger}n_i, \quad (19)$$

$$S_V = D_{SV}C_S/I^2 D_P^{\ddagger}n_i = \frac{1}{I^2 D_P^{\ddagger}n_i} \sum_3 C_V^{\ddagger} - D_{V\ddagger}, \quad (20)$$

где D_I — коэффициент диффузии собственных межузельных атомов, $D_{V\ddagger}$ — вакансий с зарядом «—», C_V^{\ddagger} — равновесная концентрация этих вакансий. Коэффициенты межузельной и вакансионной самодиффузий D_{SI} и D_{SV} определены в предположении равенства единице корреляционных факторов аналогично тому, как это делается в работе [6]. Очевидно, что относительный вклад вакансий в самодиффузию g ($g = D_{SV}/D_{SI}$) может быть представлен в виде сумм

$$g = g_0 + g_1 \gamma_1 (n/n_i) + g_2 \gamma_2 (n/n_i)^2, \quad (21)$$

где g_0 , g_1 и g_2 — вклады нейтральных, одно- и двухзарядных вакансий в нелегированном материале, γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности. Потоки примеси и дефектов будут иметь вид

$$-q_P = D_P^{\ddagger} n_i R I (f_E + \Phi) \partial \ln c / \partial x, \quad (22)$$

$$-q_D = D_P^{\ddagger} n_i S I \frac{\partial \ln I}{\partial x}, \quad (23)$$

где Φ — функция генерации неравновесных точечных дефектов ($\Phi = d \ln c / dx$). Используя (22) и (23), нетрудно преобразовать исходные уравнения (1) и (2) к стандартному виду уравнения концентрационно-зависимой диффузии:

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_P (C_P) \frac{\partial C_P}{\partial x} \right], \quad (24)$$

$$D_P = D_P^{\ddagger 0} f_E I \frac{S}{R + S}, \quad (25)$$

$$\Phi = \frac{d \ln I}{d \ln c} = -f_E \frac{R}{R + S}. \quad (26)$$

Как видно из соотношений (25) и (26), характер процесса диффузии целиком определяется соотношением величин R и S . Отметим некоторые общие особенности решений, вытекающие непосредственно из вида (25), (26).

а) Если темп самодиффузии значительно выше, чем темп диффузии примеси ($S \gg R$), то инъекции неравновесных межузлий не происходит ($I = \text{const}$) и $D_P = D_P^{\ddagger 0} I f_E$.

б) Если $R \gg S$, то примесь инжектирует в объем кристалла собственные межузельные атомы матрицы, и для сильно легированного идеального раствора $I = (C_P^{\ddagger}/C_P)^2$, где C_P^{\ddagger} — поверхностная концентрация примеси.

в) Согласно (25), в приповерхностной сильно легированной области диффузия примеси будет замедлена из-за недостатка вакантных узлов решетки. В пределе $R \gg S$ для коэффициента диффузии в приповерхностной области мы получаем выражение, весьма сходное с известным выражением для коэффициента диффузии в слабо легированном материале [6]:

$$D_p^{\ddagger} = D_p (I = 1) = D_s C_s f_E / C_p^{\ddagger}. \quad (27)$$

Отличие от соответствующего выражения для коэффициента диффузии золота в кремнии у поверхности [18] состоит лишь в присутствии фактора тянущего поля f_E .

г) На хвосте распределения темп диффузии примеси мал, так как мала концентрация, и генерации неравновесных точечных дефектов не происходит. Если $n < n_i$, то диффузия описывается линейным уравнением. Однако коэффициент диффузии на хвосте D_p^{\ddagger} может быть значительно больше D_p^{\ddagger} из-за инжекции неравновесных межузлий в приповерхностной области: $D_p^{\ddagger} = D_p^{\ddagger} K$, где K — коэффициент инжекции, $K=1$ ($x = \infty$).

д) Величина темпа самодиффузии в объеме кристалла S может быть значительно ниже равновесной величины S^e ($S \ll S^e$) из-за исчезновения вакансионной составляющей, которая в нашем определении (20) убывает как $1/I^2$. Таким образом, вполне типичной является ситуация, когда в объеме кристалла диффузия примеси контролируется взаимодействием с собственными межузельными атомами, а влияние вакансий ограничено лишь приповерхностной областью.

е) В приповерхностной области концентрация точечных дефектов близка к равновесной, и влияние вакансий на диффузию примеси может оказаться весьма существенным. В принципе возможно полное подавление инжекции неравновесных дефектов лишь за счет вакансионного вклада S_f^{\ddagger} . В случае постоянного уровня Ферми ($C_p < n_i$) инжекция происходит тогда, когда непосредственно у поверхности $R > S^e$ [19]. Для рассматриваемых нами реакций (6) и (9) и идеального раствора инжекция неравновесных точечных дефектов будет происходить и при несколько более низких отношениях R/S благодаря фактору f_E в соотношении (26).

Соотношения (25), (26) являются весьма общими. Они справедливы не только для случая нейтрального подвижного комплекса P_j^0 , но и для производного заряда P_j . Требуется лишь задать соответствующую рассматриваемому случаю зависимость $D_j^{s^0}(n/n_i)$. Если собственные межузельные атомы также заряжены, то S_I следует представить в виде ряда так же, как и S_V в (24).

2. Потенциал взаимодействия и коэффициенты активности

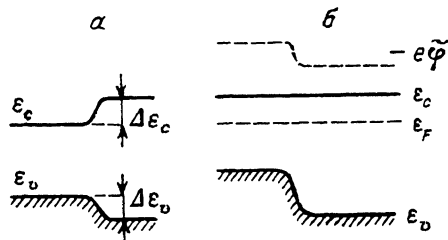
Определим теперь коэффициенты активности. Величины коэффициентов активности компонент γ_j представим в виде произведения $\gamma_j^{sc} \gamma_j^E$, где γ_j^{so} — вклад электростатического экранирования, а γ_j^E — фермиевская поправка. Хорошо известно [15], что потенциал электрического заряда в плазме понижается на величину энергии электростатического экранирования Дебая—Хюккеля. Для элементарного заряда e

$$\epsilon_D = e^2 / 2\kappa R_D, \quad (28)$$

где κ — диэлектрическая проницаемость, R_D — дебаевский радиус экранирования. В легированном полупроводнике это понижение энергии приводит к сужению запрещенной зоны. Согласно [20], на границе легированной и нелегированной областей возникает гетеропереход, причем величины разрывов

Рис. 2. Гетеропереход, возникающий на границе легированного и нелегированного материалов.

а — образование разрывов зон, б — зонная диаграмма, показанная без учета перепада потенциала, связанного со статистикой идеального газа.



валентной зоны и зоны проводимости равны ϵ_D каждая (рис. 2). Перепад потенциала, связанный с разрывом зоны проводимости в полупроводнике n -типа, компенсируется встроенным электрическим полем:

$$-e\tilde{\phi} + \epsilon_D = 0, \quad (29)$$

где $\tilde{\phi}$ — электростатический потенциал. Обратим внимание также, что часть электростатического потенциала, связанная со статистикой идеального газа, уже учтена в соотношениях (11)–(26). Укажем также, что выражение для сужения запрещенной зоны, полученное в [21], использованное в ряде ранних работ и приведенное в монографии Зи [22], согласно [20] содержит ошибочный множитель $3/4$. Правильное выражение в точности совпадает с результатом Дебая и Хюккеля. Величина поправки к химическому потенциалу атома фосфора будет определяться выражением

$$\ln \gamma_P = e\tilde{\phi} + \epsilon_D = 2\epsilon_D. \quad (30)$$

Точную величину изменения константы связи нейтрального примесно-дефектного комплекса в плазме априори определить трудно. Можно ожидать, что увеличение энергии отрицательно заряженного свободного электрона в окрестности атома фосфора будет близким к величине понижения энергии положительно заряженного атома фосфора. Тогда

$$\ln \gamma_k = \beta\epsilon_D, \quad (31)$$

где β — коэффициент порядка единицы. Мы сопоставили зависимости $D_P^{i_{20}} = f(n/n_i)$, рассчитанные по соотношениям (12), (30), (31) с экспериментальной зависимостью, полученной Макрисом и Мастерсом [23]. Для 900°C наш расчет в предположении $\beta=1$ дает изменение коэффициента диффузии от собственного материала до предела сильного легирования $[(3-4) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}]$ в 32 раза. Наблюдавшаяся в [23] величина изменения — в 16 раз — находится в хорошем согласии с этим расчетом, так как доля нейтральной компоненты фосфора при высокой его концентрации согласно [3] составляет $1/2$.

Вклад экранирования в коэффициент активности однозарядных акцепторных вакансий равен нулю, поскольку понижение энергии заряженной вакансии полностью компенсируется встроенным полем точно так же, как и для электронов. Для двухзарядных акцепторных вакансий величина энергии экранирования равна $4\epsilon_D$. С учетом встроенного поля энергия неидеальности U_2 будет равна:

$$U_2 = -(4\epsilon_D - 2e\tilde{\phi}) = -2\epsilon_D. \quad (32)$$

Энергию U_2 можно рассматривать как величину снижения энергии образования двухзарядной вакансии в легированном материале. Фермиевскую поправку к коэффициентам активности нетрудно рассчитать, воспользовавшись аппроксимацией фермиевского интеграла $\mathcal{F}_{1/2}$ [24] для $n \ll N_c$, где N_c — плотность состояний в зоне проводимости:

$$\frac{n}{N_c} = \mathcal{F}_{1/2} = \frac{\exp(\eta)}{1 + \alpha \exp(\eta)}, \quad (33)$$

где η — разность между уровнем Ферми и дном зоны проводимости в единицах $k_B T$, $\alpha=0.27$. Величина фермиевской поправки для элементарного положительного заряда имеет вид

$$\gamma^F = \frac{\exp(\eta)}{\mathcal{F}_{1/2}(\eta)} = \left(1 - \frac{n}{N_F}\right)^{-1}, \quad (34)$$

где $N_F = N_c/\alpha$. Таким образом

$$\gamma_P = \gamma_P^{sc} \gamma_F = \left(1 - \frac{n}{N_F}\right)^{-1} \exp(-\varepsilon_D/k_B T), \quad (35)$$

$$\gamma_k = \exp(\varepsilon_D/k_B T), \quad (36)$$

$$\gamma_1 = (1 - n/N_F)^{-1}, \quad (37)$$

$$\gamma_2 = (1 - n/N_F)^{-2} \exp(2\varepsilon_D/k_B T). \quad (38)$$

Величина дебаевского радиуса в вырожденной плазме с учетом (33) будет иметь вид

$$\frac{1}{R_D} = \left(\frac{4\pi n e^2}{\kappa k_B T} \frac{\mathcal{F}_{-1/2}}{\mathcal{F}_{1/2}}\right)^{1/2} = \left[\left(1 - \frac{n}{N_F}\right) \frac{4\pi n e^2}{\kappa k_B T}\right]^{1/2}. \quad (39)$$

Обратим внимание на то, что, поскольку соотношения (6)–(26) учитывают неидеальность легированного материала только через коэффициенты активности, собственную концентрацию n_i в этих соотношениях следует считать величиной, не зависящей от легирования.

3. Особенности диффузионных профилей

Рассмотрим особенности диффузионных профилей фосфора при температуре 900 °С. Согласно результатам Яна и ван Оверстратена [25], для 900 °С $N_c = 3.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $n_i = 3.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. С учетом сужения запрещенной зоны экранировкой в электронно-дырочной плазме собственного материала мы получаем $n_i = 4.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Соотношение коэффициентов вакансионной и межузельной самодиффузий в собственном материале $g (n = n_i) = 0.5$ [26]. Значения вкладов различных зарядовых состояний вакансий мы положили $g_0 = 0.32$, $g_1 = 0.18$, $g_2 = 0.01$, т. е. величинами, близкими к тем, которые дает модель ван Вехтена [27] в предположении о равенстве их коэффициентов диффузии. В действительности, существенное влияние на форму профилей оказывают лишь вклад двухзарядных акцепторных состояний и величина S_I . В соответствии с [23, 26] использовались значения $D_{\dot{P}} = 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$, $S_I = C_S D_{SI}/n_i D_{\dot{P}} = 14$.

Зависимости темпов диффузии примеси R и равновесной самодиффузии S^e от нормированной концентрации $c = C_P/n_i$ показаны на рис. 3. Как видно из рис. 3, а, при низкой поверхностной концентрации темп диффузии примеси слишком низкий для того, чтобы нарушить равновесное распределение точечных дефектов. При более высоких концентрациях $R > S^e$ и происходит сильная инжекция неравновесных кремниевых межузлий в объем кристалла. Наконец, при концентрации примеси, превосходящей 10^{20} см^{-3} ($c > 30$), темп самодиффузии резко возрастает вследствие снижения энергии образования двухзарядных акцепторных вакансий, и снова оказывается, что $R < S^e$. Диффузия при столь высокой концентрации вновь становится нормальной и инжекции неравновесных точечных дефектов более не происходит.

Пространственное расположение характерных областей показано на рис. 4, а. Расчетный профиль концентрации фосфора C_P/n_i , как функция диф-

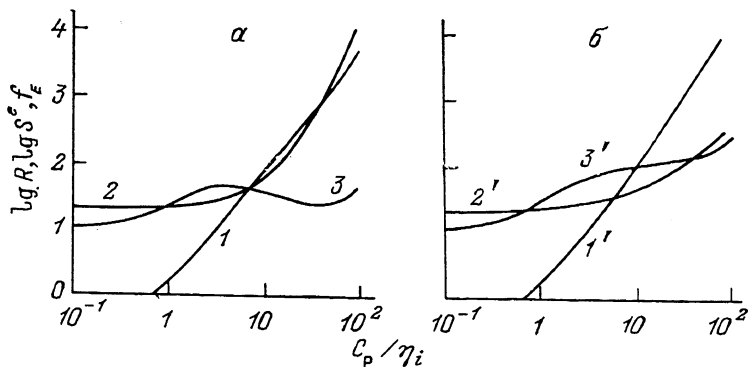


Рис. 3. Зависимости основных параметров диффузии фосфора в кремнии от концентрации фосфора C_p/n_i при 900 °C, расчет.

α — с учетом экранирования (1—3), β — в приближении идеального газа (1'—3'). 1, 1' — темп диффузии фосфора; 2, 2' — темп самодиффузии S^e ; 3, 3' — фактор тянущего поля.

фузионной переменной x/\sqrt{t} получен численным решением уравнения концентрационно-зависимой диффузии. На этом профиле отчетливо видны области плато, перегиба и хвоста. На этом же графике в линейном масштабе показана зависимость пространственной генерации неравновесных кремниевых межузлий ($G = -d \ln I/dx$). Мы видим, что инжекция неравновесных межузлий происходит лишь в области перегиба. Слева и справа от максимума $G(x)$, т. е. в областях плато и хвоста, инжекция незначительна, как и следовало ожидать из графиков рис. 3, α . На рис. 4, β показаны эффективные концентрации вакансий и межузельных атомов кремния: $C_V^{eff} = g/I$, $C_I^{eff} = I$. Как видно из рисунка, приповерхностная область обогащена вакансиями, объем кристалла — кремниевыми межузлиями. Поэтому в области плато диффузия фосфора контролируется взаимодействием с вакансиями [сумма реакций (6) и (9)], а в области хвоста — взаимодействием с кремниевыми межузельными атомами [реакция (6)]. В соответствии с принятой терминологией [6] мы можем говорить о том, что в области плато фосфор диффундирует по диссоциативному механизму, а в области хвоста — по механизму вытеснения. В области перегиба происходят смена

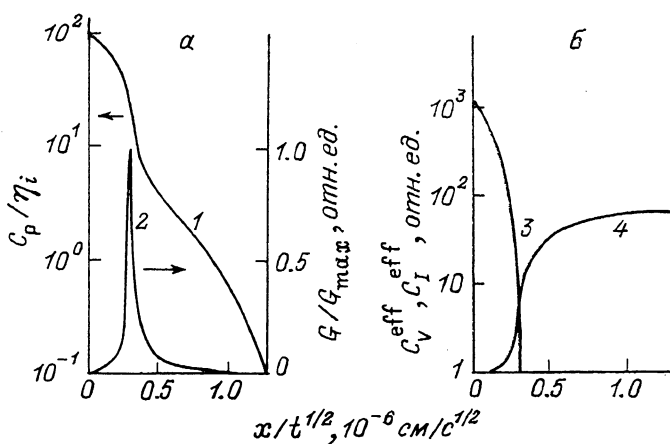
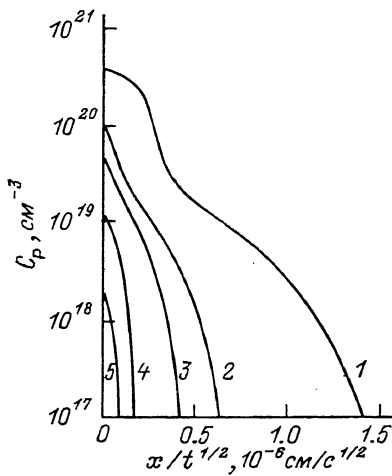


Рис. 4. Пространственное расположение характерных областей при диффузии фосфора с высокой поверхностной концентрацией; 900 °C, $C_p^s = 4 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$, расчет.

α : 1 — профиль распределения фосфора, 2 — пространственная генерация дефектов G/G_{max} . β : 3 — эффективные концентрации вакансий, 4 — собственных межузельных атомов.

Рис. 5. Расчетные профили диффузионного распределения фосфора в кремнии при 900 °С.

Поверхностная концентрация, см⁻³: 1 — 4·10²⁰; 2 — 1·10²⁰; 3 — 5.5·10¹⁹; 4 — 1.4·10¹⁹; 5 — 2.5·10¹⁸.



типа механизма и инжекция неравновесных межузлий. Особо отметить следует то, что, несмотря на абсолютное обогащение области плато вакансиями, знак пересыщения при любых концентрациях фосфора соответствует относительному избытку межузлий. Это вполне согласуется с результатами электронно-микроскопических исследований, которые свидетельствуют о том, что генерируемые в области плато дислокации имеют межузельный, а не вакансионный тип [4, 6].

Семейство расчетных профилей примеси с поверхностными концентрациями, соответствующими экспериментальным зависимостям Йошиды, Араи и соавторов [2], показано на рис. 5. С ростом поверхностной концентрации примеси коэффициент диффузии в области хвоста увеличивается. Это — следствие увеличения коэффициента инжекции неравновесных кремниевых межузлий. При поверхностной концентрации, превосходящей 10²⁰ см⁻³, появляется плато. Сопоставление с рис. 1 показывает, что наблюдается неплохое соответствие результатов расчета эксперименту. Для сравнения мы провели также расчеты в модели, пренебрегающей экранированием. Неучет экранирования приводит к сильному занижению концентрации вакансий в сильно легированном материале (ср. зависимости рис. 3, а и 3, б). Отношение S/R в формуле для $D_p(c)$ (25) оказывается очень малым. В результате плато диффузионных профилей исчезает, примеси не хватает вакантных узлов. Одновременно возрастает коэффициент инжекции неравновесных межузлий: $K = (c^*)^2/S$.

Представляет интерес сопоставить результаты расчета по моделям ЕП и ДП. Модель ДП разрабатывалась различными авторскими группами как в приближении локального равновесия примеси и дефектов с использованием соотношений типа (6) и (9) [11, 12], так и для нестационарного случая [13, 14]. Согласно работе Морхеда и Левера [12], введение поправок, связанных с нестационарными эффектами, слабо сказывается на результате. Используя методику, развитую в разделе 1, для стационарного случая нетрудно получить следующий результат:

$$D_p^{DF} = D_p^{i0} I f_E \frac{S + 4\alpha_V R I^{-2}}{S + R}, \quad (40)$$

$$\Phi^{DF} = \frac{d \ln I}{d \ln c} - f_E \frac{R}{S + R}, \quad (41)$$

где α — доля фосфора, диффундирующего по E -центрам, $\alpha_V = 0.1$ [11, 12, 14]. Численные расчеты по соотношениям (40) и (41) свидетельствуют о том, что, варьируя величину S_I , удается добиться разумного согласия расчетных и экспериментальных профилей для высокой поверхностной концентрации: $C_p^* > 10^{20}$ см⁻³. Для поверхностных концентраций $2 \cdot 10^{19} - 10^{20}$ см⁻³ согласие заметно хуже, чем для модели ЕП, что связано с видом зависимости $D(c)$ (40). Более серьезный недостаток модели ДП состоит в соотношении (41), согласно которому коэффициент инжекции неравновесных межузлий неограниченно растет с ростом поверхностной концентрации: $K \propto c^2$. В модели ЕП из-за

быстрого роста S' при высоких концентрациях коэффициент инжекции имеет тенденцию к насыщению, что значительно лучше согласуется с данными Йошиды и соавторов [2] и Фэйра [3].

4. Влияние условий проведения диффузии на профили распределения и инжекцию неравновесных точечных дефектов

Сильное легирование кристалла и взаимодействие с внешней средой при окислении или других обработках оказывают влияние на систему собственных точечных дефектов. Изменения в системе собственных точечных дефектов проявляются, в частности, в особенностях диффузии примесей. Эксперименты по влиянию фонового легирования на диффузию фосфора проводились Дитоном, Гезеле и Смитом [16]. В кристаллы кремния, предназначенные для сравнительных экспериментов по диффузии фосфора, с помощью имплантации и последующей диффузии вводился мышьяк с концентрацией порядка $1-2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Для определения степени пересыщения объема кристалла неравновесными межузлиями базовый кристалл содержал скрытый слой, легированный бором. Он располагался в нескольких микронах от поверхности, т. е. глубже мышьяка и фосфора. По относительному ускорению или замедлению диффузии бора можно было судить об изменении концентраций инжектированных межузлий. Фосфор вводился имплантацией в концентрации порядка $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Поскольку увеличение концентрации электронов ускоряет диффузию фосфора, авторы [16] ожидали, что при совместной диффузии мышьяка и фосфора глубина проникновения фосфора увеличится и коэффициент инжекции межузлий также возрастет в сравнении со случаем диффузии одного только фосфора. В обоих случаях результаты эксперимента были противоположны ожиданиям. Оказалось, что диффузия бора в индикаторном слое замедлялась в сравнении с образцами, в которые мышьяк не вводился. Хвост ускоренной диффузии фосфора отчетливо наблюдался в образцах без мышьяка и исчезал при совместной диффузии мышьяка и фосфора.

В рамках предлагаемой нами модели эти процессы представляются совершенно естественными. В сильно легированном мышьяком материале темп термодинамически равновесной самодиффузии велик и превосходит темп диффузии фосфора. Неравновесные межузлия рекомбинируют с вакансиями, концентрация которых в $\text{Si} : \text{As}$ велика. В то же время в отсутствие мышьяка при концентрации фосфора $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ происходит заметная инжекция неравновесных межузлий (рис. 3). Таким образом, легирование мышьяком приводит к подавлению процесса инжекции, замедлению диффузии в индикаторном слое и исчезновению хвоста, что и наблюдалось в эксперименте.

Следует отметить, что в экспериментах Дитона, Гезеле и Смита [16] наблюдалось также замедление диффузии фосфора и при высоких концентрациях, порядка 10^{19} см^{-3} . По всей вероятности, оно связано с подавлением инжекции межузлий другим их источником — имплантационными нарушениями. Механизм такого подавления вполне идентичен механизму подавления инжекции межузлий при диффузии, неравновесные межузлия рекомбинируют с вакансиями.

Существенное влияние на диффузию примесей оказывает термическое окисление кремния. Известно, что при невысоких температурах ($T < 1000^\circ \text{C}$) и небольшой длительности процесса переходной слой кремний — растущий окисел инжектирует в объем кристалла неравновесные собственные межузлия. В результате этого наблюдаются рост дефектов упаковки, индуцированных окислением, и ускорение диффузии примесей, диффундирующих преимущественно по межузлиям [28, 6]. Ускорение диффузии фосфора наблюдается, однако, лишь в том случае, когда концентрация фосфора невелика, а при вы-

соких концентрациях фосфора ускоренная диффузия исчезает [29, 30]. Модель ДП не отвечает на вопрос, почему это происходит. Согласно этой модели, следовало бы ожидать, что ускорение диффузии будет происходить и при высокой концентрации примеси, а коэффициент инжекции междузвучий при любых концентрациях будет определяться совместным действием двух эффектов, т. е. будет произведением коэффициентов инжекции окислением на коэффициент инжекции диффузией. В рамках нашей модели подавление процесса генерации неравновесных точечных дефектов с ростом концентрации примеси есть следствие быстрого роста равновесной концентрации вакансий и должно проявляться не только для случая диффузии, но также и при окислении. Здесь также происходит рекомбинация неравновесных междузвучий с вакансиями.

5. Обсуждение. Влияние обогащения легированного кремния вакансиями на свойства материала

Особенности самодиффузии в сильно легированном кремнии должны сказываться не только на диффузии фосфора, но и на других физических процессах. Действительно, авторы ряда работ по диффузии, окислению и процессам в ионно-имплантированном материале приходят к выводу о существенном влиянии обогащения сильно легированного кремния вакансиями на его свойства. Обсудим основные результаты этих работ.

а) Диффузия сурьмы в сильно легированном фосфором кремнии исследовалась в работе [31]. Авторы обнаружили, что при концентрациях фосфора выше 10^{20} см⁻³ наблюдается очень быстрый рост коэффициента диффузии сурьмы. Поскольку сурьма диффундирует в кремнии преимущественно по вакансиям, это понимается как свидетельство сильного обогащения материала вакансиями.

б) Сильно легированный *n*-кремний имеет заметно более высокую скорость термического окисления, чем нелегированный материал. Современная теория процесса окисления [32, 33] связывает этот эффект с ускорением вакансионной самодиффузии.

в) Радиационно-стимулированная диффузия, вызванная генерацией неравновесных собственных междузвучий при отжиге имплантационных нарушений, исчезает с ростом донорного легирования [34]. Этот эффект также связывается с увеличением концентрации равновесных вакансий.

В то же время результаты исследования диффузии фосфора, как казалось, свидетельствовали о том, что обогащение термодинамически равновесными вакансиями *n*-кремния не оказывает существенного влияния на процесс диффузии фосфора. Основным источником вакансий в сильно легированном фосфором материале связывалась с миграцией *E*-центров, а вовсе не с термодинамически равновесными дефектами. Этот вывод предшествующих количественных моделей диффузии фосфора был обусловлен тем, что в идеальном твердом растворе рост концентрации вакансий с уровнем легирования оказывается слишком слабым. Модель неидеального раствора дает ответ на вопрос, почему возникло столь сильное расхождение в выводах. В действительности, снижение энергии образования вакансий кулоновским взаимодействием приводит к значительно более резкому росту концентрации вакансий, чем этого можно было ожидать для идеального раствора. Поэтому нет необходимости искать какие-либо специфические источники вакансий в каждом конкретном случае. В сильно легированном *n*-кремнии концентрация вакансий велика и именно она определяет свойства материала.

Автор благодарит Л. М. Сорокина, Р. Ш. Малковича, О. В. Александрова и Р. А. Суриса за полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Duffy M. C., Barson F., Fairfield J. M., Schwuttke G. H. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. N 1. P. 84—88.
- [2] Yoshida M., Arai E., Nakamura H., Niimi T. // J. Appl. Phys. 1974. V. 45. N 7. P. 1498—1506.
- [3] Fair R. B. // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. N 2. P. 860—868.
- [4] Ху С. // Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М., 1975. С. 248—405.
- [5] Yoshida M. // Japan. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. N 3. P. 479—489.
- [6] Frank W., Goesele U., Mehrer H., Seeger A. // Diffusion in Crystalline Solids / Ed. by G. P. March, A. S. Nowick. N. Y., 1984. P. 64—112.
- [7] Fahey P. M., Griffin P. B., Plummer J. D. // Rev. Mod. Phys. 1989. V. 61. N 2. P. 289—384.
- [8] Пантелеев В. А. // ФТТ. 1979. Т. 21. В. 11. С. 3388—3892.
- [9] Hu S. M., Fahey P., Dutton R. W. // J. Appl. Phys. 1983. V. 12. P. 6912—6922.
- [10] Mathiot D., Pfister J. C. // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N 10. P. 3518—3530.
- [11] Morehead F. F., Lever R. F. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. N 2. P. 151—153.
- [12] Morehead F. F., Lever R. F. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 11. P. 5349—5352.
- [13] Orlovskii M. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 53. N 14. P. 1323—1325.
- [14] Richardson W. B., Mulvaney B. J. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. N 10. P. 3179—3199.
- [15] Ландау Л. Д., Лифшиц И. М. Статистическая физика. М., 1976. 583 с.
- [16] Deaton R., Goesele U., Smith P. // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. N 4. P. 1793—1800.
- [17] Шоу Д. // Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М., 1975. С. 15—87.
- [18] Morehead F. F., Stolwijk N. A., Meyberg W., Goesele U. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 42. N 8. P. 690—692.
- [19] Константинов А. О. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 7. С. 1175—1182.
- [20] Бычковский Д. Н., Константинов О. В., Царенков Б. В. // ФТП. 1990. Т. 24. В. 10. С. 1848—1856.
- [21] Laneyon H. P., Taft R. A. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1979. V. ED-26. N 7. P. 1014—1022.
- [22] Зи С. М. Физика полупроводниковых приборов. Т. 1. М., 1984. 455 с.
- [23] Makris J. S., Masters B. J. // Electrochem. Soc. 1973. V. 120. N 9. P. 1252—1255.
- [24] Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках. М., 1964. 392 с.
- [25] Jain R. K., van Overstraeten R. K. // IEEE Trans. Electron. Dev. 1974. V. ED-21. N 1. P. 155—165.
- [26] Morehead F. F. // Defects in Electronic Materials / Ed. by M. Stavola, S. J. Pearson, G. Davis. MRS Symp. Proc. V. 104. MRS. Pittsburg, 1989. P. 99—103.
- [27] Van Vechten J. A. // Lattice Defects in Semiconductors, 1974. London, 1975. P. 212—225.
- [28] Antoniadis D. A., Moskowitz I. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 10. P. 6788—6796.
- [29] Taniguchi K., Kurosawa K., Kashiwagi M. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. N 10. P. 2243—2245.
- [30] Nishi K., Sakamoto K., Ueda J. // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. N 12. P. 4177—4179.
- [31] Miyake M. // J. Appl. Phys. 1985. V. 58. N 2. P. 711—715.
- [32] Ho C. P., Plummer J. D. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. N 8. P. 1516—1522.
- [33] Ho C. P., Plummer J. D. // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. N 8. P. 1523—1530.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Получена 4.09.1991
Принята к печати 5.09.1991